

EPO - Munich
69

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

17. März 2003
O - Munich

69
7. März 2003



REC'D 21 MAY 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 16 995.0

Anmeldetag: 16. April 2002

Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH, Darmstadt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Monohydro-
Perfluoralkanen, Perfluoralkylphosphinaten,
Perfluoralkylphosphonaten und deren Salzen

IPC: C 07 F, C 07 C und B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. Januar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Faust

Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung

64271 Darmstadt

Verfahren zur Herstellung von
Monohydro-Perfluoralkanen,
Perfluoralkylphosphinaten,
Perfluoralkylphosphonaten und deren Salzen

Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen, Perfluoralkylphosphinaten, Perfluoralkylphosphonaten und deren Salzen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen, Perfluoralkylphosphinaten, Perfluoralkylphosphonaten und deren Salzen das zumindest die Behandlung wenigstens eines Perfluoralkylphosphorans mit wenigstens einer Base in einem geeigneten Reaktionsmedium umfaßt.

Monohydro-Perfluoralkane sind seit langem bekannt und haben breite Anwendung in verschiedenen Bereichen gefunden, u.a. als ozonfreundliche Kühlmittel (WO 01/40400, WO 01/23494, WO01/23491, WO99/36485, WO 98/08913), als Reinigungsmittel (WO01/32323), als Bestandteil von Ätzmitteln für den Bereich der Mikroelektronik (US2001/0005637, US 6228775) in Feuerlöschern (WO010/5468, Combust. Flame, 121, Nr. 3 (2000) Seiten 471-487, CN 1218702), als Blähmittel in Schäumen (US6225365, WO01/18098) sowie zur Herstellung polymerer Materialien und potentieller Anästhetika (Anesth. Analg (N.Y.), 79, Nr. 2 (1994), Seiten 245-251, T. Hudlicky et al., J. of Fluorine Chem., 59, Nr. 1 (1992), Seiten 9-14).

Einige dieser Monohydro-Perfluoralkane, wie z.B. Pentafluorethan, werden bereits großtechnisch im Tonnenmaßstab produziert, wobei die Herstellung üblicherweise durch katalytische Hydrofluorierung von chlorierten Kohlenwasserstoffen erfolgt (WO01/77048, EP 1052235).

Nachteilig bei diesen Verfahren ist einerseits die Gefahr, die mit dem Einsatz von Fluorwasserstoff bei relativ hohen Temperaturen verbunden ist. Des weiteren sind besondere Katalysatoren erforderlich, die zuvor durch vergleichsweise aufwendige Verfahren hergestellt werden müssen. Ein weiterer Nachteil dieser Verfahren besteht darin, daß die Herstellung der chlorierten Kohlenwasserstoffe unter Verwendung von Chlor in ökologischer Hinsicht bedenklich ist und die Produktionskosten weiter erhöht. Schließlich eignen sich die bekannten Verfahren zur Herstellung von Pentafluorethan

nicht ohne weiteres zur Herstellung von längerkettigen Monohydro-Perfluoralkanen, wie z.B. 1-Hydro-nonafluorbutanen.

Des weiteren sind einige weitere Verfahren bekannt, gemäß denen die Herstellung von Pentafluorethan unter Verwendung spezieller Fluorierungsmittel, wie beispielsweise BrF_3 (R. A. Devis, J. Org. Chem. 32 (1967), Seite 3478), XeF_2 (JP2000/119201), SF_4 (G. Siegemund, Liebigs Ann. Chem., 1979, Seite 1280, E.R. Bissell, J. of Organic Chem., 29, (1964), Seite 1591), SbF_5 (G.G. Belenkii et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1972, Seiten 983, Chem. Abstr. 77 (1972) 75296, A.F. Ermolov et al., Zh. Org. Khim., 17 (1981), Seite 2239, J. Org. Chem. USSR (Engl. Translation), 17 (1981), Seite 1999, US 2426172), MoF_6 (L.D. Shustov et al., Zh. Obshch. Khim., 53 (1983), Seite 103, J. Gen. Chem. USSR (Engl. Translation), 53 (1983), Seite 85) und CoF_3 (US6162955), gelingt.

Die vorstehend genannten Verfahren haben jedoch keine industrielle Bedeutung erlangt, da sowohl die jeweiligen Ausgangsverbindungen als auch die Fluorierungsmittel selbst sehr teuer sind.

Zur Herstellung langkettiger Monohydro-Perfluoralkane sind dagegen nur wenige Verfahren bekannt.

Gemäß einem ersten Verfahren werden die Monohydro-Perfluoralkane durch Decarboxylierung von Salzen perfluorierter Carboxylsäuren (J.D. LaZerte et al., J. Am. Chem. Soc., 75 (1953), Seite 4525; R.N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1953, Seite 1548) oder entsprechender Ester (E. Bergman, J. Org. Chem., 23, (1958) Seite 476) durch die Behandlung mit starken Basen, wie beispielsweise Natriumethylat, hergestellt.

Nach einem anderen Verfahren erfolgt die Herstellung der Monohydro-Perfluoralkane durch die Behandlung von perfluorierten Ketonen, die am Carbonylkohlenstoffatom eine Trifluormethyl-Gruppe aufweisen, mit wässrigem Alkali (L.V. Saloutina et al., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1984, Nr. 5,

Seiten 1114-1116, Chem. Abstr. 101 (1984) 210504x). Nachteilig ist auch bei diesen Verfahren der Einsatz teurer Ausgangsmaterialien sowie die erforderlichen hohen Temperaturen.

Die Herstellung von 1-Hydro-n-nonafluorbutan gelingt ferner durch die Reduktion von Perfluorbutyliodid mit verschiedenen Reduktionsmitteln, wie z.B. Zinkstaub in Methanol (T. Hudlicky et al., J. of Fluorine Chem., 59, Nr. 1 (1992), Seiten 9-14), Natriummethoxid (J.L. Howell et al., J. of Fluorine Chem., 72, Nr. 1 (1995), Seiten 61-68), durch Wasserstoff in der Gasphase bei hohen Temperaturen (EP 6 32 001), sowie mit Hilfe des Thalliumkomplexes $[\text{TaCp}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}]$ (P.H. Russel et al., Polyhedron 17, Nr. 7 (1998), Seiten 1037-1043).

Diese Verfahren haben jedoch ebenfalls den Nachteil, daß sie von der Ausgangsverbindung Perfluorbutyliodid ausgehen, die nur durch vergleichsweise teure Produktionsverfahren herzustellen ist.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches die einfache und kostengünstige Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen in guten Ausbeuten ermöglicht. Vorzugsweise sollen die Monohydro-Perfluoralkane in hoher Reinheit erhalten werden.

Diese Aufgabe wurde durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen der allgemeinen Formel $\text{C}_n\text{HF}_{2n+1}$ worin $1 \leq n \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 4$, bedeuten, Perfluoralkylphosphinaten, Perfluoralkylphosphonaten und deren Salzen gelöst, welches zumindest die Behandlung wenigstens eines Perfluoralkylphosphorans mit wenigstens einer Base in einem geeigneten Reaktionsmedium umfaßt.

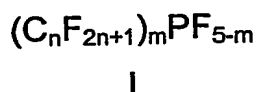
Erfindungsgemäß können zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils ein Perfluoralkylphosphoran

oder Gemische aus zwei oder mehreren Perfluoralkylphosphoranen zum Einsatz kommen. Vorzugsweise wird jeweils nur ein Perfluoralkylphosphoran nach dem erfindungsgemäßen Verfahren umgesetzt.

Die Herstellung der in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommenden Perfluoralkylphosphorane kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen.

Vorzugsweise werden die Perfluoralkylphosphorane durch elektrochemische Fluorierung geeigneter Ausgangsverbindungen hergestellt, wie in V. Ya. Semenii et al., Zh. Obshch. Khim., 55, Nr. 12 (1985), Seiten 2716-2720; N. Ignatiev, J. of Fluorine Chem., 103 (2000), Seiten 57-61 sowie der WO 00/21969 beschrieben. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil der Offenbarung.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt wenigstens ein Perfluoralkylphosphoran der allgemeinen Formel I



worin $1 \leq n \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 4$ und m jeweils 1, 2 oder 3 bedeutet, zum Einsatz.

Besonders bevorzugte Perfluoralkylphosphoranverbindungen sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran, Difluortris(n-heptafluorpropyl)phosphoran und Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

Vorzugsweise erfolgt die Behandlung der Perfluoralkylphosphoranverbindung(en) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils unter Verwendung nur einer Base. Selbstverständlich kommt aber auch der Einsatz

von Gemischen aus zwei oder mehr Basen in dem erfindungsgemäßen Verfahren in Betracht. Die jeweiligen Basen können auch in Form entsprechender Solvate, vorzugsweise in Form entsprechender Hydrate, oder in Form von üblichen, dem Fachmann bekannten Anlagerungsverbindungen zum Einsatz kommen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen kommt eine Base (a), vorzugsweise eine anorganische Base (b) oder organische Base (c) zum Einsatz. Die anorganische Base (b) wird vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Alkalimetallhydroxiden und Erdalkalimetallhydroxiden.

Sofern ein Alkalimetallhydroxid als Base in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, kann dieses bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Lithiumhydroxid, Lithiumhydroxid-monohydrat, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Sofern ein Erdalkalimetallhydroxid als Base in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommt, kann dieses vorzugsweise ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Bariumhydroxid, Bariumhydroxid-octahydrat und Calciumhydroxid.

Ebenfalls bevorzugt kann eine organische Base (c) in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen zum Einsatz kommen. Diese kann bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe von Alkylammoniumhydroxiden, Arylammoniumhydroxiden, Alkylarylammoniumhydroxiden, Alkylphosphoniumhydroxiden, Arylphosphoniumhydroxiden, Alkylarylphosphoniumhydroxiden, Alkylaminen, Arylaminen, Alkylarylaminen und metallorganische Verbindungen.

Bevorzugte metallorganische Verbindungen können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Metallalkyloxiden, vorzugsweise

Alkalimetallalkoxiden, Metallaryloxiden, Metallalkylthiooxiden, Metallarylthiooxiden, Alkylmetallen, Arylmetallen und Grignard-Reagenzien.

Sofern eine der vorstehend genannten Klassen von Basen einen Alkyl-Rest aufweist, kann dieser bevorzugt 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten. Weist die entsprechende Base zwei oder mehr Alkylreste auf, können diese jeweils gleich oder verschieden sein, wobei gleiche Alkylreste bevorzugt sind.

Weist eine der vorstehend genannten Klassen von Basen einen Aryl-Rest auf, kann dieser bevorzugt ein unsubstituierter oder wenigstens einfach substituierter Phenyl-Rest sein.

Kommt ein Alkalimetallalkoxid als Base in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz, kann sich dieses bevorzugt von Natrium ableiten und vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome aufweisen.

Als Reaktionsmedium zum Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen sich übliche, dem Fachmann bekannte Reaktionsmedien, sofern diese nicht mit der jeweiligen Base bzw. dem jeweils erhaltenen Monohydro-Perfluoralkan eine irreversible chemische Reaktion eingehen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Reaktionsmedium Wasser, gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln, wobei erfindungsgemäß auch zweiphasige Systeme, wie zum Beispiel Gemische aus Wasser und Kohlenwasserstoff, umfaßt werden.

Ebenfalls bevorzugt können in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen ein oder mehrere organische Lösungsmittel zum Einsatz kommen, wobei für den Fall, daß wenigstens zwei Lösungsmittel zum Einsatz kommen, diese ggf. in Form eines zweiphasigen Systems vorliegen können.

Geeignete organische Lösungsmittel, die jeweils allein oder in beliebiger Kombination untereinander, ggf. auch im Gemisch mit Wasser in dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz kommen, können bevorzugt ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Ethern, Acylamiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Nitrilen und Kohlenwasserstoffen.

Bevorzugte Alkohole sind solche, mit 1 bis 4 Kohlenstoffen im Alkylteil. Vorzugsweise können entsprechende Alkohole ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, iso-Propanol und Mischungen aus wenigstens zwei dieser vorstehend genannten Alkohole.

Die Menge des aus dem/den jeweils eingesetzten Perfluoralkylphosphoran(en) gebildeten Monohydro-Perfluoralkans sowie die Art der weiteren Reaktionsprodukte kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gezielt gesteuert werden, beispielsweise über Temperatur und/oder Druck während der Umsetzung oder über das molare Verhältnis von Perfluoralkylphosphoran zu Base.

Durch die Wahl der Parameter können z. B. gezielt ein, zwei oder drei Perfluoralkylgruppen aus dem jeweils eingesetzten Difluortrisperfluoralkylphosphoran abgespalten werden.

Bei der Abspaltung einer Perfluoralkylgruppe aus dem jeweiligen Difluortrisperfluoralkylphosphoran wird neben dem gewünschten Monohydro-Perfluoralkan u.a. auch das entsprechende Bis(perfluoralkyl)phosphinat gebildet.

Bei der Abspaltung von zwei Perfluoralkylgruppen aus dem jeweiligen Difluortrisperfluoralkylphosphoran wird neben dem gewünschten Monohydro-Perfluoralkan u.a. auch das entsprechende Perfluoralkyl-phosphonat gebildet.

Werden alle drei Perfluoralkylgruppen aus dem jeweiligen Difluortrisperfluoralkylphosphoran abgespalten, wird neben dem gewünschten Monohydro-Perfluoralkan u.a. auch das entsprechende Phosphat erhalten.

Die jeweils für die gewünschte Kombination aus dem entsprechenden Monohydro-Perfluoralkan, dessen Menge und den jeweiligen weiteren Reaktionsprodukten optimale Wahl der Parameter kann vom Fachmann anhand einfacher Vorversuche ermittelt werden.

Sofern z.B. die Abspaltung einer Perfluoralkylgruppe aus dem jeweils eingesetzten Difluortrisperfluoralkylphosphoran erfolgen soll, kann das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt bei einer Temperatur von $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem moläquivalenten Verhältnis von Difluortrisperfluoralkylphosphoran zu Base von 1:3 durchgeführt werden.

Soll z.B. die Abspaltung von zwei Perfluoralkylgruppen aus dem jeweils eingesetzten Difluortrisperfluoralkylphosphoran erfolgen, kann das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt bei einer Temperatur von $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem moläquivalenten Verhältnis von Difluortrisperfluoralkylphosphoran zu Base von 1:4 durchgeführt werden.

Sofern beispielsweise die Abspaltung der drei Perfluoralkylgruppen aus dem jeweils eingesetzten Difluortrisperfluoralkylphosphoran erfolgen soll, kann das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt bei einer Temperatur von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einem moläquivalenten Verhältnis von Difluortrisperfluoralkylphosphoran zu Base von 1:5 durchgeführt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Monohydro-Perfluoralkane können, sofern erforderlich, nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren isoliert und ggf. gereinigt werden.

Sofern es sich um leicht flüchtige Verbindungen handelt, können diese beispielsweise über Kondensation in einer oder mehreren Kühlfallen, die

vorzugsweise mit flüssigem Stickstoff oder Trockeneis gekühlt werden, aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden.

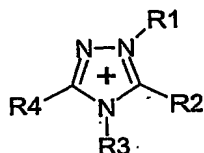
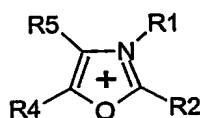
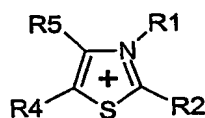
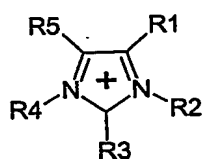
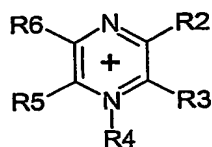
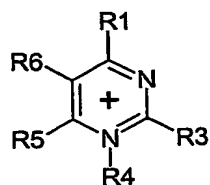
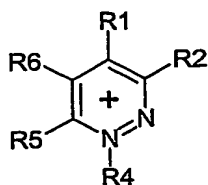
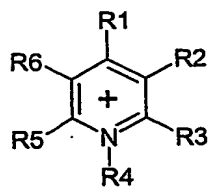
Gegebenenfalls erfolgt die Isolierung und ggf. Reinigung weiterer Reaktionsprodukte ebenfalls nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, wie beispielsweise durch fraktionierte Kristallisation oder Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln.

Wird das Perfluoralkylphosphoran mit einer anorganischen Base (b) umgesetzt, so können die damit gebildeten Perfluoralkylphosphinate und Perfluoralkylphosphonate direkt oder nach Isolierung mit einer Säure, bevorzugt mit Schwefelsäure, in die entsprechenden Perfluoralkylphosphinsäuren und Perfluoralkylphosphonsäuren überführt werden.

Die so erhaltenen Perfluoralkylphosphinsäuren und Perfluoralkylphosphonsäuren können durch Neutralisation, vorzugsweise mit organischen Basen (c) in die Salze überführt werden.

Durch Auswahl geeigneter Basen werden vorzugsweise der teil- und peralkylierten Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium-, Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-, Imidazolium-, Pyrazolium-, Thiazolium-, Oxazolium- und Triazoliumsalze dargestellt.

Besonders bevorzugt werden Salze mit einem Kation ausgewählt aus der Gruppe



wobei R^1 bis R^5 gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- H,
- Halogen, wobei die Halogene nicht direkt mit N verbunden werden,
- Alkylrest (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 2n+1$ substituiert sein kann, dargestellt.

Die so erhaltenen Salze können in üblicher, dem Fachmann bekannter Weise, aufgearbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen ermöglicht die einfache, kostengünstige und sichere Herstellung dieser Verbindungen in sehr guten Ausbeuten. Insbesondere können die als Ausgangsverbindungen zum Einsatz kommenden Perfluoralkylphosphorane in großen Mengen preiswert hergestellt werden.

Vorteilhaft ist ferner, daß die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Nebenprodukte, wie beispielsweise die Bis(perfluoralkyl)phosphinate und die Perfluoralkylphosphonate selbst wertvolle Rohstoffe darstellen, die sich u.a. zur Herstellung der entsprechenden Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren und Perfluoralkylphosphonsäuren eignen und somit einer wirtschaftlichen Nutzung zugeführt werden können.

Die hat weiterhin den Vorteil, daß die Umweltbelastung bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gering gehalten wird, was sich ferner positiv auf die Produktionskosten der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Monohydro-Perfluoralkane auswirkt.

Die jeweiligen Monohydro-Perfluoralkane werden ferner unmittelbar nach ihrer Herstellung, d.h. ohne aufwendige Reinigungsschritte, in hoher Reinheit erhalten.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Beispiele dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

Beispiele

Beispiel 1

In einem Kolben wurden 10,40 g (185,4 mmol) Kaliumhydroxid in 330 cm³ Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von - 5 °C gekühlt. Anschließend wurden innerhalb von 15 Minuten 25,53 g (59,9 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht. Das durch die alkalische Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan

wurde in zwei nachgeschalteten Fallen aufgefangen, die jeweils mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden.

In den gekühlten Fallen wurden 6,67 g festes Pentafluorethan mit einem Siedepunkt von $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Dieser Wert entspricht dem in der Literaturveröffentlichung von L. Conte et al. in J. Fluor. Chem., 38, (1988), Seiten 319-326 angegebenen Wert.

Die Ausbeute an Pentafluorethan betrug 92,8 %, bezogen auf eine Pentafluorethylgruppe, die jeweils unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten wurde.

Die Reaktionsmischung im Kolben enthielt ferner eine Lösung von Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinat ($(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OK}$) und Kaliumfluorid. Zur Isolierung des Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinats wurde zunächst das überschüssige Kaliumhydroxid mit wenigen Tropfen einer wäßrigen Fluorwasserstoff-Lösung neutralisiert und das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene feste Rückstand wurde unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ für zwei Stunden getrocknet.

Aus dem getrockneten Rückstand wurde das Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinat dann mit Hilfe von 150 cm^3 Methanol extrahiert. Der Methanol wurde anschließend unter vermindertem Druck bei 120 Pa abdestilliert und der feste Rückstand von Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinat getrocknet. Die Ausbeute betrug 19,0 g, entsprechend 93,2 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

Das Pentafluorethan wurde mittels ^1H -, ^{19}F -, das Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinat mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Pentafluorethan

Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker WP 80 SY Spektrometer bei einer Frequenz von 80,1 MHz für ^1H und 75,4 MHz für ^{19}F und einer Temperatur von $-70\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Hierzu wurde ein FEP (Fluorethylen-Polymer) Röhrchen innerhalb eines dünnwandigen 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton- D_6 Film als externer "Lock" und TMS oder CCl_3F , gelöst in dem Aceton- D_6 Film, als externe Referenz verwendet.

^1H -NMR-Spektrum:

(Aceton- D_6 Film, Referenz TMS im Film, δ , ppm)

5,80 tq; $^2J_{\text{H,F}} = 52,3\text{ Hz}$; $^3J_{\text{H,F}} = 2,1\text{ Hz}$

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Aceton- D_6 Film, Referenz CCl_3F im Film, δ , ppm)

-86,54 s (CF_3); -138,55 d (CHF_2); $^2J_{\text{H,F}} = 52,5\text{ Hz}$

Die erhaltenen Daten entsprachen den aus den Literaturveröffentlichungen von M.D. Bartberger et al. in Tetrahedron, 53, Nr. 29 (1997), Seiten 9857-9880 und N. Ignatiev et al. in Acta Chem. Scand. 53, Nr. 12 (1999), Seiten 1110-1116 bekannten Werten.

Kaliumbis(pentafluorethyl)phosphinat ($(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OK}$)

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für ^{31}P aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Aceton- D_6 , interne Referenz CCl_3F , δ , ppm)

-80,38 m (CF_3); -125,12 dm (CF_2); $^2J_{\text{P,F}} = 67,3\text{ Hz}$

^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Aceton- D_6 , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 in D_2O , δ , ppm)

0,72 quin; $^2J_{\text{P,F}} = 67,2 \text{ Hz}$

Beispiel 2:

In einem Kolben wurden 5,99 g (142,8 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 150 cm^3 Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von -10°C gekühlt. Anschließend wurden innerhalb von 15 Minuten 19,30 g (45,3 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht. Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wurde in zwei nachgeschalteten Fallen aufgefangen, die jeweils mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurden.

In den gekühlten Fallen wurden 4,95 g Pentafluorethan als Feststoff erhalten. Die Ausbeute an Pentafluorethan betrug 91,2 %, bezogen auf die eine Pentafluorethylgruppe, die jeweils unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten wurde.

Die Reaktionsmischung im Kolben enthielt ferner eine Lösung von Lithiumbis(pentafluorethyl)phosphinat ($(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OLi}$) und Lithiumfluorid. Zur Isolierung des Lithiumbis(pentafluorethyl)phosphinats wurde zunächst das überschüssige Lithiumhydroxid mit wenigen Tropfen einer wäßrigen Fluorwasserstoff-Lösung neutralisiert, der Niederschlag von Lithiumfluorid abfiltriert und das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene weiße Feststoff von Lithiumbis(pentafluorethyl)phosphinat wurde unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100°C für zwei Stunden getrocknet.

Es wurden 13,1 g Lithiumbis(pentafluorethyl)phosphinat erhalten, welches noch ca. 2 Gew.-% Lithiumfluorid enthielt, entsprechend einer Ausbeute von 93,7 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

Das Pentafluorethan wurde mittels ^1H -, ^{19}F -, das Lithiumbis(pentafluorethyl)phosphinat mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die für Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprachen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

Lithiumbis(pentafluorethyl)phosphinat

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für ^{31}P aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Aceton- D_6 , interne Referenz CCl_3F , δ , ppm)

-80,32 m (CF_3); -125,08 dm (CF_2); $^2J_{\text{P,F}} = 72,6 \text{ Hz}$

^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Aceton- D_6 , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 15 Gew.-% D_2O in Aceton- D_6 , δ , ppm)

0,27 quin; $^2J_{\text{P,F}} = 72,7 \text{ Hz}$

Beispiel 3:

In einem Kolben wurden 4,1 g (73,1 mmol) Kaliumhydroxid in 150 cm^3 Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von 0°C gekühlt. Anschließend wurden innerhalb von 3 Minuten 16,87 g (23,2 mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur

gebracht, acht Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend weitere acht Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphorans gebildete, gasförmige 1-H-Nonafluor-n-butan wurde in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit Trockeneis gekühlt wurde.

In der gekühlten Falle wurden 3,63 g flüssiges 1-H-Nonafluor-n-butan mit einem Siedepunkt von 14 °C erhalten.

Die Ausbeute an 1-H-n-Nonafluorbutan betrug 71,2 %, bezogen auf eine n-Nonafluorbutylgruppe, die jeweils unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran abgespalten wurde.

Die im Kolben verbliebene Lösung wurde von dem ebenfalls im Kolben verbliebenen viskosen Rückstand abgetrennt und mit wäßriger Chlorwasserstoff Lösung neutralisiert.

Zur Isolierung des Kalium-bis-(n-nonafluorbutyl)phosphinats wurde das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene feste Rückstand wurde unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für zwei Stunden getrocknet. Anschließend wurde der getrocknete Rückstand mit drei Portionen von jeweils 50 cm³ Methanol extrahiert, die Fraktionen vereinigt und der anschließend unter vermindertem Druck bei 125 Pa abdestilliert und der feste Rückstand getrocknet. Die Ausbeute an Kalium-bis-(n-nonafluorbutyl)phosphinat betrug 7,88 g, entsprechend 62,9 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

Das 1H-n-Nonafluorbutan wurde mittels ¹H-, ¹⁹F-, das Kaliumbis(n-nonafluorbutyl)phosphinat mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

1H-Nonafluorbutan

Die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker WP 80 SY Spektrometer bei einer Frequenz von 80,1 MHz für ¹H und 75,4 MHz für ¹⁹F

und einer Temperatur von $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen. Hierzu wurde ein FEP (Fluorethylen-Polymer) Röhrchen innerhalb eines dünnwandigen 5 mm NMR-Röhrchens mit einem Aceton- D_6 Film als externer "Lock" und TMS oder CCl_3F , gelöst in dem Aceton- D_6 Film, als externe Referenz verwendet.

^1H -NMR-Spektrum:

(Aceton- D_6 Film, Referenz TMS im Film, δ , ppm)

6,14 tt; $^2J_{\text{H,F}} = 52,0\text{ Hz}$; $^3J_{\text{H,F}} = 5,0\text{ Hz}$

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Aceton- D_6 Film, CCl_3F im Film, δ , ppm)

-81,31 t (CF_3); -127,93 m (CF_2); -131,06 m (CF_2); -137,92 dm (CF_2);

$^2J_{\text{H,F}} = 52,0\text{ Hz}$

Die erhaltenen Daten entsprachen den aus den Literaturveröffentlichung von T. Hudlicky et al. in J. of Fluorine Chem., 59, Nr. 1 (1992), Seiten 9-14 bekannten Werten.

Kalium-bis-(n-nonafluorbutyl)phosphinat

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für ^{31}P aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz CF_3COOH in D_2O = 76,53 ppm, δ , ppm)

-82,69 tt (CF_3); -122,33 m (CF_2); -123,31 dm (CF_2); -127,46 tm (CF_2);

$^2J_{\text{P,F}} = 79,5\text{ Hz}$; $^4J_{\text{F,F}} = 9,6\text{ Hz}$; $^4J_{\text{F,F}} = 12,0\text{ Hz}$; $J_{\text{F,F}} = 1,5\text{ Hz}$;

^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , interne Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 , ppm)

4,81 quin; $^2J_{P,F} = 78,9 \text{ Hz}$

Beispiel 4:

In einem Kolben wurden 7,0 g (124,8 mmol) Kaliumhydroxid in 10 cm³ Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von 70-80 °C erwärmt. Anschließend wurden innerhalb von 20 Minuten 12,18 g (16,8 mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei einer Badtemperatur von 150 °C erwärmt und für weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphorans gebildete, gasförmige 1-H-n-Nonafluorbutan wurde in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit Trockeneis gekühlt wurde.

In der gekühlten Falle wurden 6,12 g flüssiges 1H-n-Nonafluorbutan erhalten. Die Ausbeute an 1-H-n-Nonafluorbutan betrug 82,9 %, bezogen auf die zwei n-Nonafluorbutylgruppen, die jeweils unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran abgespalten wurden.

Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde in 50 cm³ Wasser gelöst und das überschüssige Kaliumhydroxid mit wässriger Fluorwasserstoff Lösung neutralisiert.

Zur Isolierung des Di-kalium-(n-nonafluorbutyl)phosphonats wurde das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene feste Rückstand wurde unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für zwei Stunden getrocknet. Anschließend wurde das Di-kalium-(n-nonafluorbutyl)phosphonat $C_4F_9P(O)(OK)_2$ aus dem getrockneten Rückstand mit zwei Portionen von jeweils 50 cm³ Methanol extrahiert, die Fraktionen vereinigt und der Methanol abdestilliert. Der feste Rückstand wurde anschließend unter vermindertem Druck bei 125 Pa getrocknet. Die Ausbeute an Di-kalium-(n-nonafluorbutyl)phosphonat betrug 5,0 g, entsprechend einer

Ausbeute von 79,2 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

Das 1H-n-Nonafluorbutan wurde mittels ^1H -, ^{19}F -, das Di-kalium-(n-nonafluorbutyl)phosphonat mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die für 1H-n-Nonafluorbutan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprachen den in Beispiel 3 angegebenen Werten.

Di-kalium-(n-nonafluorbutyl)phosphonat $\text{C}_4\text{F}_9\text{P}(\text{O})(\text{OK})_2$

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für ^{31}P aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz CF_3COOH in D_2O = 76,53 ppm, δ , ppm)

-81,64 tt (CF_3); -121,94 m (CF_2); -122,86 dm (CF_2); -126,66 tm (CF_2);

$^2\text{J}_{\text{P},\text{F}}$ = 68,9 Hz; $^4\text{J}_{\text{F},\text{F}}$ = 9,6 Hz; $^4\text{J}_{\text{F},\text{F}}$ = 13,4 Hz; $\text{J}_{\text{F},\text{F}}$ = 3,9 Hz

^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 in D_2O , δ , ppm)

4,00 tt; $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}}$ = 68,8 Hz; $^3\text{J}_{\text{P},\text{F}}$ = 3,4 Hz

Beispiel 5:

In einem Kolben wurden 8,0 g (190,5 mmol) Lithiumhydroxid-monohydrat in 15 cm^3 Wasser suspendiert und die so erhaltene Suspension bei einer Badtemperatur von 70-80 °C erwärmt. Anschließend wurden innerhalb von 30 Minuten 21,21 g (29,2 mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde das

Reaktionsgemisch auf eine Badtemperatur von 150 °C erwärmt und für weitere zwei Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphorans gebildete, gasförmige 1-H-n-Nonafluorbutan wurde in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit Trockeneis gekühlt wurde.

In der gekühlten Falle wurden 7,24 g flüssiges 1H-n-Nonafluorbutan erhalten. Die Ausbeute an 1-H-n-Nonafluorbutan betrug 56,3 %, bezogen auf die zwei n-Nonafluorbutylgruppen, die jeweils unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran abgespalten wurden.

Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde in 50 cm³ Wasser gelöst und das überschüssige Lithiumhydroxid mit wässriger Fluorwasserstoff Lösung neutralisiert und der gebildete Niederschlag von Lithiumfluorid abfiltriert. Zur Isolierung des Di-lithium-(n-nonafluorbutyl)phosphonats $C_4F_9P(O)(OLi)_2$ wurde das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene weiße Feststoff wurde unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für zwei Stunden getrocknet. Es wurden 8,0 g Di-Lithium-n-nonafluorbutylphosphonat erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 87,8 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

Das 1H-n-Nonafluorbutan wurde mittels ¹H-, ¹⁹F-, das Di-lithium-(n-nonafluorbutyl)phosphonat mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die für 1H-n-Nonafluorbutan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprachen den in Beispiel 3 angegebenen Werten.

Di-lithium-n-nonafluorbutylphosphonat

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für ^{31}P aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz CF_3COOH in D_2O = 76,53 ppm, δ , ppm)

-81,85 tt (CF_3); -122,03 m (CF_2); -123,06 dm (CF_2); -126,79 tm (CF_2);

$^2J_{\text{P,F}} = 70,1 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{F,F}} = 9,5 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{F,F}} = 14,2 \text{ Hz}$; $J_{\text{F,F}} = 3,9 \text{ Hz}$

(Lösungsmittel Aceton- D_6 , interne Referenz CCl_3F , δ , ppm)

-80,92 m (CF_3); -120,66 m (CF_2); -122,70 dm (CF_2); -125,62 tm (CF_2);

$^2J_{\text{P,F}} = 78,6 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{F,F}} = 9,9 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{F,F}} = 14,5 \text{ Hz}$; $J_{\text{F,F}} = 3,2 \text{ Hz}$

^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 in D_2O , δ , ppm)

3,81 tt; $^2J_{\text{P,F}} = 70,1 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{P,F}} = 3,3 \text{ Hz}$

(Lösungsmittel Aceton- D_6 , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 - 15 % D_2O in Aceton- D_6 , δ , ppm)

- 0,28 t; $^2J_{\text{P,F}} = 78,1 \text{ Hz}$

Beispiel 6:

In einem Kolben wurden 10,24 g (182,5 mmol) Kaliumhydroxid in 10 cm^3 Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von 65-70 °C erwärmt. Anschließend wurden innerhalb von 60 Minuten 18,70 g (43,9 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei einer Badtemperatur von 120 °C erwärmt und für eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gerührt.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wurde in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde.

In der gekühlten Falle wurden 9,99 g festes Pentafluorethan erhalten. Die Ausbeute an Pentafluorethan betrug 94,8 %, bezogen auf die zwei Pentafluorethylgruppen, die jeweils unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten wurden.

Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde in 40 cm³ Wasser gelöst und das überschüssige Kaliumhydroxid mit wenigen Tropfen einer wäßrigen Fluorwasserstoff Lösung neutralisiert.

Zur Isolierung des Di-kalium-pentafluorethylphosphonats wurde das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene Feststoff wurde unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für eine Stunde getrocknet. Anschließend wurde das Di-kalium-pentafluorethylphosphonat mit zwei Portionen Methanol von jeweils 50 cm³ aus dem festen Rückstand extrahiert, die Fraktionen vereinigt, das Methanol abdestilliert und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck bei 120 Pa getrocknet.

Es wurden 16,54 g Di-kalium-pentafluorethylphosphonat-di-Kaliumfluorid (C₂F₅P(O)(OK)₂)·2KF erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 96,1 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

Das Pentafluorethan wurde mittels ¹H-, ¹⁹F-, das Di-kalium-pentafluorethylphosphonat-di-Kaliumfluorid mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die für Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprachen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

Di-kalium-pentafluorethylphosphonat-di-Kaliumfluorid

¹⁹F-NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz CF_3COOH in D_2O = 76,53 ppm, δ , ppm)
 -81,86 t (CF_3); -125,91 q (CF_2); -122,70 s (2KF); $^2J_{P,F}$ = 68,4 Hz; $^3J_{F,F}$ = 1,6 Hz

^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 in D_2O , δ , ppm)
 3,17 t; $^2J_{P,F}$ = 68,4 Hz

Beispiel 7:

In einem Kolben wurden 8,50 g (151,5 mmol) Kaliumhydroxid in 8,8 cm³ Wasser gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von 70-80 °C erwärmt. Anschließend wurden innerhalb von 90 Minuten 15,77 g (37,0 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wurde in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde.

In der gekühlten Falle wurden 8,30 g festes Pentafluorethan erhalten. Die Ausbeute an Pentafluorethan betrug 93,4 %, bezogen auf die zwei Pentafluorethylgruppen, die jeweils unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten wurden.

Die für Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprachen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

Beispiel 8:

In einem Kolben wurden 6,23 g (111,0 mmol) Kaliumhydroxid in 12,18 g eines Ethanol/Wasser-Gemisches (1:1 Gewichtsanteile) gelöst und die so erhaltene Lösung bei einer Badtemperatur von 55-60 °C erwärmt. Anschließend wurden innerhalb von 45 Minuten 11,43 g (26,8 mmol)

Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben und das Reaktionsgemisch für 10 Minuten bei 80 °C erhitzt.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wurde in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde.

In der gekühlten Falle wurden 5,23 g festes Pentafluorethan erhalten. Die Ausbeute an Pentafluorethan betrug 81,3 %, bezogen auf die zwei Pentafluorethylgruppen, die jeweils unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten wurden.

Die für Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprachen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

Beispiel 9:

Innerhalb von einer Stunde wurden 13,46 g (31,6 mmol)

Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran unter Rühren über einen Tropftrichter zu 96,5 g (131,1 mmol) einer 20 Gew.-%-igen, wässrigen Lösung von Tetraethylammoniumhydroxid bei Raumtemperatur gegeben.

Hierbei wurde ein Erwärmen der Reaktionsmischung beobachtet.

Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 30 Minuten auf 80 °C erhitzt.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wurde in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde.

In der gekühlten Falle wurden 7,49 g festes Pentafluorethan erhalten. Die Ausbeute an Pentafluorethan betrug 98,8 %, bezogen auf die zwei Pentafluorethylgruppen, die jeweils unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten wurden.

Die für Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprachen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

Die im Kolben verbliebene Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und der so erhaltene Feststoff wurde unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Temperatur von 100 °C getrocknet. Es wurden 24,67 g weißes kristallines $\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})[\text{ON}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{F}^- \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Das $\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})[\text{ON}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{F}^- \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurden mittels ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie durch Elementaranalyse charakterisiert:

Die ^{19}F -, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für ^{31}P aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Acetonitril- D_3 , Referenz CCl_3F , δ , ppm)

-79,41 dt (CF_3); -126,74 dq (CF_2); -111,74 (2F-); $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 54,0$ Hz; $^3\text{J}_{\text{P,F}} = 1,1$ Hz;

$^3\text{J}_{\text{F,F}} = 1,0$ Hz

^1H -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Acetonitril- D_3 , Referenz TMS, δ , ppm)

1,21 tm (CH_3); 3,28 q (CH_2); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7,3$ Hz

Es findet ein Protonenaustausch zwischen den H_2O -Molekülen und dem Deuterium des Lösungsmittels statt;

^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel Acetonitril- D_3 , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 - 15 % D_2O in Acetonitril- D_3 , δ , ppm)

- 1,77 t; $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 54,2$ Hz

Elementaranalyse:

berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{96}\text{F}_5\text{N}_4\text{O}_{11}\text{P}$: C: 47,31 %; H: 11,21 %; N: 6,49 %

gefunden: C: 47,37 %; H: 10,80 %; N: 6,40 %

Beispiel 10:

In einem Kolben wurden 50,38 g (159,7 mmol) Bariumhydroxid-octahydrat in 100 cm³ Wasser suspendiert und die so erhaltene Suspension bei einer Badtemperatur von 65-70 °C erwärmt. Anschließend wurden innerhalb von 30 Minuten 22,68 g (53,2 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran über einen Tropftrichter unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf eine Temperatur von 150 °C erwärmt und für zwei

Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige Pentafluorethan wurde in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit Trockeneis gekühlt wurde.

In der gekühlten Falle wurden 10,00 g flüssiges Pentafluorethan erhalten. Die Ausbeute an Pentafluorethan betrug 78,3 %, bezogen auf die zwei Pentafluorethylgruppen, die jeweils unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten wurden.

Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde in 50 cm³ Wasser aufgenommen und mit einer wässrigen Fluorwasserstoff Lösung neutralisiert. Der gebildete Niederschlag von Bariumfluorid wurde abfiltriert.

Zur Isolierung des Bariumpentafluorethylphosphonats wurde das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene weiße Feststoff wurde unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für eine Stunde getrocknet. Es wurden 10,6 g Bariumpentafluorophosphonat ($[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})\text{O}_2]\text{Ba}$) erhalten, welches noch ca. 2 Gew.-% Bariumfluorid enthielt, entsprechend einer Ausbeute von 59,2 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

Das Pentafluorethan wurde mittels ¹H-, ¹⁹F-, das Bariumpentafluorophosphonat mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die für Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprachen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

Bariumpentafluorethylphosphonat

Die ^{19}F -, ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance 300 Spektrometer bei einer Frequenz von 282,4 MHz für ^{19}F und 121,5 MHz für ^{31}P aufgenommen.

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz CF_3COOH in D_2O = 76,53 ppm, δ , ppm)

-81,99 td (CF_3); -126,25 dq (CF_2);

$^2J_{\text{P,F}} = 70,5 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{F,F}} = 1,8 \text{ Hz}$; $^3J_{\text{P,F}} = 0,5 \text{ Hz}$

^{31}P -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D_2O , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4 in D_2O , δ , ppm)

2,88 t; $^2J_{\text{P,F}} = 70,3 \text{ Hz}$

Beispiel 11:

In einem Kolben wurden 16,70 g (52,9 mmol) Bariumhydroxid-octahydrat in 20 cm^3 Wasser suspendiert und die so erhaltene Suspension bei einer Badtemperatur von 70-80 °C erwärmt. Anschließend wurden mit Hilfe eines Tropftrichters innerhalb von 30 Minuten 17,79 g (24,5 mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch bei einer Badtemperatur von 120 °C erwärmt und für eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt.

Das durch die Hydrolyse des Difluortris(pentafluorethyl)phosphorans gebildete, gasförmige 1H-n-Nonafluorbutan wurde in einer nachgeschalteten Falle aufgefangen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde.

In der gekühlten Falle wurden 7,72 g festes 1H-n-Nonafluorbutan erhalten. Die Ausbeute an 1H-n-Nonafluorbutan betrug 71,6 %, bezogen auf die zwei

n-Nonafluorbutylgruppen, die jeweils unter diesen Bedingungen aus dem Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten wurden.

Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde in 50 cm³ Wasser aufgenommen und mit einer wäßrigen Fluorwasserstoff Lösung neutralisiert. Der gebildete Niederschlag von Bariumfluorid wurde abfiltriert.

Zur Isolierung des Barium-n-nonafluorbutylphosphonats wurde das Wasser unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene weiße Feststoff wurde unter vermindertem Druck bei 120 Pa und einer Badtemperatur von 100 °C für eine Stunde getrocknet. Es wurden 7,0 g Barium-n-nonafluorbutylphosphonat ($[\text{n-C}_4\text{F}_9\text{P}(\text{O})\text{O}_2]\text{Ba}$) erhalten, welches noch ca. 2 Gew.-% Bariumfluorid enthielt, entsprechend einer Ausbeute von 64,87 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

Das 1H-n-Nonafluorbutan wurde mittels ¹H-, ¹⁹F-, das Barium-n-nonafluorbutylphosphonat mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die für 1-H-Nonafluorbutan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprachen den in Beispiel 3 angegebenen Werten.

Barium-n-nonafluorbutylphosphonat

¹⁹F-NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D₂O, Referenz CF₃COOH in D₂O = 76,53 ppm, δ, ppm)

-81,77 tt (CF₃); -122,29 m (CF₂); -123,66 dtm (CF₂); -126,76 tm (CF₂);

²J_{P,F} = 75,8 Hz; ⁴J_{F,F} = 9,7 Hz; ⁴J_{F,F} = 13,8 Hz; J_{F,F} = 3,6 Hz

³¹P-NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel D₂O, Referenz 85 Gew.-%ige H₃PO₄ in D₂O, δ, ppm)

2,22 t; ²J_{P,F} = 76,1 Hz

Beispiel 12:

10,32 g (183,9 mmol) Kaliumhydroxid und 20 cm³ Wasser wurden in einen Autoklaven mit einem Volumen von 100 cm³ gegeben. Der Autoklav wurde auf - 30 °C gekühlt und 9,70 g (22,8 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran zugegeben. Anschließend wurde der Autoklav geschlossen und mit Hilfe eines Ölbad es für acht Stunden auf 200-210 °C erhitzt. Dann wurde der Autoklav auf Raumtemperatur gebracht und ein Auslass des Autoklaven mit einer Kühlfalle verbunden, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Es wurden 7,57 g reines Pentafluorethan erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 92,2 %, bezogen auf die drei Pentafluorethylgruppen, die unter diesen Bedingungen aus dem eingesetzten Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran abgespalten wurden.

Die für das Pentafluorethan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprachen den in Beispiel 1 angegebenen Werten.

Beispiel 13:

51,0 g Kaliumhydroxid und 50 cm³ Wasser wurden in einen Autoklaven mit einem Volumen 350 cm³ gegeben. Die Autoklav wurde auf -30 °C gekühlt und 95,9 g eines Gemisches von Trifluorbis(n-nonafluorobutyl)phosphoran (60 Mol-%) und Difluortris (n-nonafluorobutyl)phosphoran (40 Mol-%) zugegeben. Anschließend wurde der Autoklav geschlossen und mit Hilfe eines Ölbad es für 18 Stunden auf 200-210 °C erhitzt. Dann wurde der Autoklav auf Raumtemperatur gebracht und ein Auslass des Autoklaven mit einer Kühlfalle verbunden, die mit Trockeneis gekühlt wurde.

Es wurden 68,0 g reines 1-H-Nonafluor-n-butan erhalten, entsprechend einer Ausbeute 95,2 %, bezogen auf die zwei n-Nonafluorbutylgruppen, die unter diesen Bedingungen aus dem eingesetzten Trifluorbis(n-

nonafluorobutyl)phosphoran und Difluortris(n-nonafluorobutyl)phosphoran abgespalten wurden.

Das 1-H-Nonafluor-n-butan wurde mittels ^1H -, und ^{19}F -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Die für 1-H-Nonafluor-n-butan ermittelten chemischen Verschiebungen entsprachen den in Beispiel 3 angegebenen Werten.

Beispiel 14:

Bis(pentafluoroethyl)phosphinsäure

4,09 g (12,0 mmol) Kalium-bis-(pentafluoroethyl)phosphinat wurden in einem Destillationskolben mit 8,71 g (88,9 mmol) 100 %iger Schwefelsäure H_2SO_4 gegeben und die so erhaltene Bis(pentafluoroethyl)phosphinsäure unter vermindertem Druck (400 Pa) und einer Temperatur des Ölbadess 90-120 °C abdestilliert. Es wurden 3,25 g einer transparenten und farblosen Flüssigkeit von Bis(pentafluoroethyl)phosphinsäure, $(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, erhalten, entsprechend einer Ausbeuten von 89,5 %.

Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Veröffentlichung von T. Mahmood, Inorganic Chemistry, 25 (1986), Seiten 3128-3131 bekannten Werten.

Beispiel 15:

Zu einer gerührten Lösung von 3,42 g (10,2 mmol) Bariumpentafluoroethylphosphonat in 50 cm³ Wasser wurden 1,0 g (10,2 mmol) einer 100 %igen Schwefelsäure H_2SO_4 gegeben. Es bildete sich ein Niederschlag von Bariumsulfat, der durch Filtrieren abgetrennt wurde. Das so erhaltene Filtrat wurde unter vermindertem Druck vollständig eingeeengt und

bei 125 Pa und einer Temperatur des Ölbadetes von 100 °C weitere 6 Stunden getrocknet. Es wurden 1,75 g einer hochviskosen Flüssigkeit von Pentafluoroethylphosphonsäure ($\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 83,8 %.

^{19}F -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 , Referenz CCl_3F , δ , ppm)

-81,03 t (CF_3); -126,74 dq (CF_2); $J^2_{\text{P,F}}=89,4$ Hz, $J^3_{\text{F,F}}=1,6$ Hz.

^1H -NMR-Spektrum:

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 , Referenz TMS, δ , ppm)

11,26 br.s (OH)

^{31}P -NMR-Spektrum

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: 85 Gew.-% H_3PO_4 – 15 Gew.-% D_2O in Acetonitril- D_3):

-3,40 t, $J^2_{\text{P,F}}=89,6$ Hz.

Diese Daten entsprechen den aus der Literaturveröffentlichung von T. Mahmood und J.M. Shreeve, in *Inorg. Chem.*, 25 (1986), Seiten 3128-3131 bekannten Werten.

Beispiel 16:

Eine Lösung von 0,492 g (2,46 mmol) gemäß Beispiel 15 hergestellter Pentafluorethylphosphonsäure in 10 cm³ Wasser wird mit 3,015 g 20-Gew.% wässrigen Tetraethylammoniumhydroxid durch langsame Zugabe bei Raumtemperatur unter Rühren neutralisiert. Das Wasser wird unter vermindertem Druck abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck von 120 Pa und einer Badtemperatur von 50 °C für 2 Stunde getrocknet.

Es werden 1.115 g weißer Feststoff von Bis(tetraethylammonium) pentafluoroethylphosphonat erhalten. Die Ausbeute beträgt 99,0 % , bezogen auf die eingesetzte Pentafluorethylphosphonsäure.

Bis(tetraethylammonium)pentafluoroethylphosphonat wurde mittels ^{19}F , ^{31}P und ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert:

^{19}F NMR spectrum, ppm :

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: CCl_3F):

-79,49 s (CF_3) ; -122,10 d (CF_2) ; $J^2_{\text{P,F}} = 54.6 \text{ Hz}$.

^1H NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: TMS):

1,20 tm (12H, 4CH_3) ; 3,29 q (8H, 4CH_2) ; $J^3_{\text{H,H}} = 7.3 \text{ Hz}$.

^{31}P NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: 85 % H_3PO_4):

-2.28 t ; $J^2_{\text{P,F}} = 54.9 \text{ Hz}$.

Beispiel 17:

Eine Lösung aus Nonafluor-n-butylphosphonsäure, hergestellt gemäß Beispiel 15 aus 3,73 g (8,57 mmol) Bariumnonafluor-n-butylphosphonat und 0,839 g 100-Gew. % Schwefelsäure in 20 cm^3 Wasser , wird mit 20-Gew.% wässrigem Tetraethylammoniumhydroxid durch langsame Zugabe bei Raumtemperatur unter Rühren neutralisiert (pH = 7). Das Wasser wird unter vermindertem Druck abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck von 120 Pa und einer Badtemperatur von 60°C für 2 Stunde getrocknet.

Es werden 4,59 g Feststoff von Bis(tetraethylammonium)-nonafluor-n-butylphosphonat erhalten. Die Ausbeute beträgt 96,0 % , bezogen auf die eingesetzte Bariumnonafluor-n-butylphosphonat.

Bis(tetraethylammonium)nonafluor-n-butylphosphonat wurde mittels ^{19}F , ^{31}P und ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert:

^{19}F NMR spectrum, ppm :

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: CCl_3F):

-80,37 tt (CF_3) ; -119,57 m (CF_2) ; -119,72 dm (CF_2) ; -124,80 m (CF_2) ; $J^2_{\text{P,F}} = 55.6 \text{ Hz}$; $J^3_{\text{F,F}} = 4.3 \text{ Hz}$; $J^4_{\text{F,F}} = 9.5 \text{ Hz}$.

^1H NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: TMS):

1,23 tm (12H, 4 CH_3) ; 3,27 q (8H, 4 CH_2) ; $J^3_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$.

^{31}P NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: 85 % H_3PO_4):

-2.06 t ; $J^2_{\text{P,F}} = 56.5 \text{ Hz}$.

Beispiel 18:

1,43 g der gemäß Beispiel 15 hergestellten Pentafluoroethylphosphonsäure werden in 15 cm^3 Wasser gelöst und mit 10-Gew.% wässrigem Kaliumhydroxid durch langsame Zugabe bei Raumtemperatur unter Rühren neutralisiert (pH = 7). Zu der so erhaltenen wässrige Lösung von Dikaliumpentafluor-ethylphosphonat wird unter ständigem Rühren eine Lösung von 2,09 g (11,9 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchloride in 3 cm^3 Wasser bei Raumtemperatur gegeben. Das Wasser wird unter vermindertem Druck abgedampft und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck von 120 Pa und einer Badtemperatur von 60°C für 1 Stunde getrocknet. Anschließend werden 10 cm^3 Isopropylalkohol zum Rückstand gegeben, ein weißer Niederschlag abfiltriert und zwei Mal mit 5 cm^3 Isopropylalkohol gewaschen. Der Isopropylalkohol wird unter vermindertem Druck abgedampft

und der so erhaltene Rückstand unter vermindertem Druck von 1,4 Pa und einer Badtemperatur von 80 °C für 1,5 Stunde getrocknet.

Es werden 2.56 g einer öliger Flüssigkeit von Di(1-Ethyl-3-methylimidazolium)pentafluoroethylphosphonat erhalten. Die Ausbeute beträgt 85,0 %, bezogen auf die eingesetzte Pentafluoroethylphosphonsäure.

Di(1-Ethyl-3-methylimidazolium)pentafluoroethylphosphonat wird mittels ^{19}F , ^{31}P und ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert:

^{19}F NMR spectrum, ppm :

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: CCl_3F):

-79,68 s (CF_3) ; -123,22 d (CF_2) ; $J^2_{\text{P,F}} = 57.9 \text{ Hz}$.

^1H NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: TMS):

1,38 t (3H, CH_3) ; 3,94 s (3H, CH_3) ; 4,29 q (2H, CH_2) ; 7.70 s (1H) ; 7.75 s (1H) ; 10.82 s (1H) ; $J^3_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$.

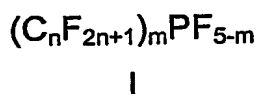
^{31}P NMR spectrum, ppm:

(Lösungsmittel: Acetonitril- D_3 ; Referenz: 85 % H_3PO_4):

-1.28 t ; $J^2_{\text{P,F}} = 57.4 \text{ Hz}$.

PATENTANSPRÜCHE

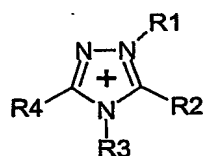
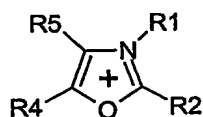
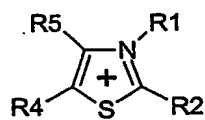
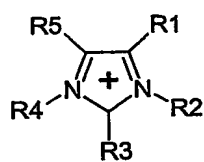
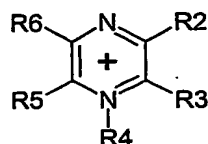
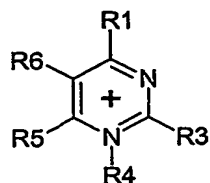
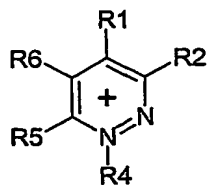
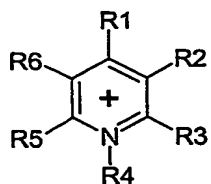
1. Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen, Perfluoralkylphosphinaten, Perfluoralkylphosphonaten und deren Salze umfassend zumindest die Behandlung wenigstens eines Perfluoralkylphosphorans mit wenigstens einer Base und gegebenenfalls einer Säure in einem geeigneten Reaktionsmedium.
2. Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Perfluoralkylphosphoran mit wenigstens einer Base (a) in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Perfluoralkylphosphinaten und Perfluoralkylphosphonaten und deren Salze gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Perfluoralkylphosphoran mit wenigstens einer Base (b) in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt wird, die neben den Monohydro-Perfluoralkanen entstehenden Perfluoralkylphosphinate und Perfluoralkylphosphonate direkt oder nach Isolierung anschließend mit einer Säure, vorzugsweise Schwefelsäure, behandelt werden und die entstehenden Perfluoralkylphosphinsäuren und Perfluoralkylphosphonsäuren durch anschließende Neutralisation, vorzugsweise mit organischen Basen (c) in die Salze überführt werden.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Perfluoralkylphosphoran eine Verbindung der allgemeinen Formel I



eingesetzt wird, worin $1 \leq n \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 4$, und m jeweils gleich 1, 2 oder 3 bedeutet.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Perfluoralkylphosphoran ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran, Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran, Difluortris(n-heptafluorpropyl)phosphoran und Trifluorbis(n-nonafluorbutyl)phosphoran.
6. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Base (a) oder (c) wenigstens eine organische Base eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die organische(n) Base(n) ausgewählt ist/sind aus der Gruppe bestehend aus Alkylammoniumhydroxiden, Arylammoniumhydroxiden, Alkylarylammoniumhydroxiden, Alkylphosphoniumhydroxiden, Arylphosphoniumhydroxiden, Alkylarylphosphoniumhydroxiden, Alkylaminen, Arylaminen und Alkylarylaminen.
8. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine anorganische Base (b) eingesetzt wird.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische(n) Base(n) ausgewählt ist/sind aus der Gruppe der Alkalimetallhydroxiden und Erdalkalimetallhydroxide.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalimetallhydroxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Lithiumhydroxid, Lithiumhydroxid-monohydrat, Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Erdalkalimetallhydroxid ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Bariumhydroxid, Bariumhydroxid-octahydrat und Calciumhydroxid.

12. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsmedium Wasser, gegebenenfalls im Gemisch mit einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln ist.
13. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktionsmedium ein oder mehrere organische Lösungsmittel zum Einsatz kommen.
14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Alkoholen, Ethern, Acylamiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Nitrilen und Kohlenwasserstoffen.
15. Verfahren gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkohol ein bis vier Kohlenstoffatome im Alkylteil aufweist, vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methanol, Ethanol, iso-Propanol und Mischungen aus wenigstens zwei dieser Alkohole.
16. Salze der Perfluoralkylphosphonate ausgewählt aus der Gruppe der teil- und peralkylierten Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium-, Pyridinium-, Pyridazinium-, Pyrimidinium-, Pyrazinium-, Imidazolium-, Pyrazolium-, Thiazolium-, Oxazolium- und Triazoliumsalze-salze.
17. Salze der Perfluoralkylphosphonate gemäß Anspruch 16, mit einem Kation ausgewählt aus der Gruppe



wobei R^1 bis R^5 gleich oder verschieden, gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind und jeweils einzeln oder gemeinsam folgende Bedeutung haben:

- H,
- Halogen, wobei die Halogene nicht direkt mit N verbunden werden,
- Alkylrest (C_1 bis C_8) der teilweise oder vollständig durch weitere Gruppen, vorzugsweise F, Cl, $N(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)_2$, $O(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $SO_2(C_nF_{(2n+1-x)}H_x)$, $C_nF_{(2n+1-x)}H_x$ mit $1 < n < 6$ und $0 < x \leq 2n+1$ substituiert sein kann.

18. Verwendung der Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren gemäß Anspruch 16 oder 17 als ionische Flüssigkeiten.

19. Verwendung der Salze der Bis(perfluoralkyl)phosphinsäuren gemäß Anspruch 16 oder 17 als Phasen-Transfer-Katalysator oder Tenside.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Monohydro-Perfluoralkanen, Perfluoralkylphosphinaten, Perfluoralkylphosphonaten und deren Salzen das zumindest die Behandlung wenigstens eines Perfluoralkylphosphorans mit wenigstens einer Base in einem geeigneten Reaktionsmedium umfaßt.